

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day month year) 23 August 2000 (23.08.00)	Applicant's or agent's file reference 21883P WO
International application No. PCT/EP00/00900	Priority date (day/month/year) 06 February 1999 (06.02.99)
International filing date (day/month/year) 04 February 2000 (04.02.00)	
Applicant THALHAMMER, Franz et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
14 July 2000 (14.07.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Frédéric Rotsaert Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 11 MAY 2001

WFO

PCT



T3

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 21883P WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00900	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/02/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 06/02/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01C3/16		
Anmelder SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 14/07/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.05.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Werner, H Tel. Nr. +49 89 2399 8571 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1,6-12 ursprüngliche Fassung

2,2a,3-5 eingegangen am 12/02/2001 mit Schreiben vom 12/02/2001

Patentansprüche, Nr.:

1-14 eingegangen am 14/07/2000 mit Schreiben vom 04/07/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00900

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-14
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-14
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-14
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt



SEKTION V

Die vorliegende Anmeldung offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid bei, im Vergleich zum Stand der Technik, höherer Reaktionstemperatur. Cyanamid, Natronlauge und Chlorcyan wird bei 40-100°C gleichzeitig umgesetzt. Dabei erhält man Ausbeuten von 75-95% bei hohen Reinheiten von bis zu 100%.

Der nächstliegende Stand der Technik ist durch US-A-3 052 517 repräsentiert. Dieses Dokument offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid bei einer Temperatur von 0-30°C. Es wird bei dieser niedrigen Temperatur umgesetzt da oberhalb von 30°C Cyanamid instabil ist und rasch dimerisiert. Zuerst wird Cyanamid mit Natronlauge umgesetzt. Danach wird Chlorcyan zugesetzt. Dabei erhält man Ausbeuten von etwa 70% bei einer Reinheit von etwa 80%.

Weitere im internationalen Recherchenbericht zitierte Dokumente:

GB-A-1 218 470 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetall-Dicyanamid. Ammoniak, Chlorcyan und Natronlauge wird bei einer Temperatur unter 35°C umgesetzt.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 181 (C-499), 27. Mai 1988 (1988-05-27) & JP 62 288102 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetall-Dicyanamid. Ammoniak, Chlorcyan und Natronlauge wird bei einer Temperatur von 0-60°C umgesetzt.

DATABASE WPI Section Ch, Week 197444 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E34, AN 1974-75889V XP002137498 & CA 956 081 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetall-Dicyanamid. Natriumcyanid, Natronlauge und Cyanamid wird bei einer Temperatur von 0-30°C umgesetzt.

DATABASE WPI Section Ch, Week 198848 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E35, AN 1988-342894 XP002137499 & JP 63 256513 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid. Ammoniak wird mit Chlorcyan umgesetzt. Nach Reinigung der erhaltenen Kristalle werden sie mit Natronlauge zu Natrium-Dicyanamid umgesetzt.

Für eine Kombination dieser Dokumente im Sinne der beanspruchten Erfindung gibt es keine Anregung. Keiner der zitierten Dokumenten offenbart ein Verfahren mit Cyanamid als Reaktand und einer Reaktionstemperatur über 40°C.



- 2 -

Zielprodukt anfällt, führt damit auch zu erheblich verschlechterter Ausbeute an reinem Natrium-Dicyanamid.

Die von Wirkstoffherstellern geforderte Reinheit von Natrium-Dicyanamid beträgt
5 üblicherweise mindestens 97 Gew.-%, vielfach sogar min. 98 Gew.-%, die nach dem Verfahren gemäß CA 109;210 568 (1988) nicht erreicht wird.

Ein ähnliches Verfahren wird im CA-Referat Vol. 110;138 089 (1989) beschrieben, wobei eine Lösung von Chlorcyan in Benzol vorgelegt und Ammoniak zudosiert
10 wird. Die Menge an vorgelegtem Chlorcyan sowie die Verwendung organischer Lösemittel - in diesem Fall des krebserregenden Benzols - machen dieses Verfahren großtechnisch unpraktikabel.

Das kanadische Patent 956 081 beschreibt einen alternativen Syntheseweg, von
15 Natrium-Dicyanamid ausgehend von Cyanamid, Natriumcyanid und Chlor unter Zudosieren von Natronlauge.

Aus der Reaktionsgleichung wird deutlich, daß auch bei diesem Verfahren pro Mol Natrium-Dicyanamid zwei Mol Natriumchlorid gebildet werden, mit der Folge, daß
20 die bereits oben geschilderten Probleme der Abtrennung mit negativen Auswirkungen auf Produktreinheit und Ausbeute auftreten. Das Verfahren liefert zwar Umsätze von > 96 %, aber isolierte Ausbeuten von 73 bis 78 % bei einer Reinheit von 73 bis 86 Gew.-%. Dies spiegelt die Schwierigkeit der diskutierten Natriumchlorid-Abtrennung wieder. Auch unter dem Gesichtspunkt der Rohstoff-
25 und Entsorgungskosten ist dieses Verfahren nachteilig, da die eingesetzten Rohstoffe Natriumcyanid und Chlor erheblich teurer sind als Chlorcyan und Natronlauge.

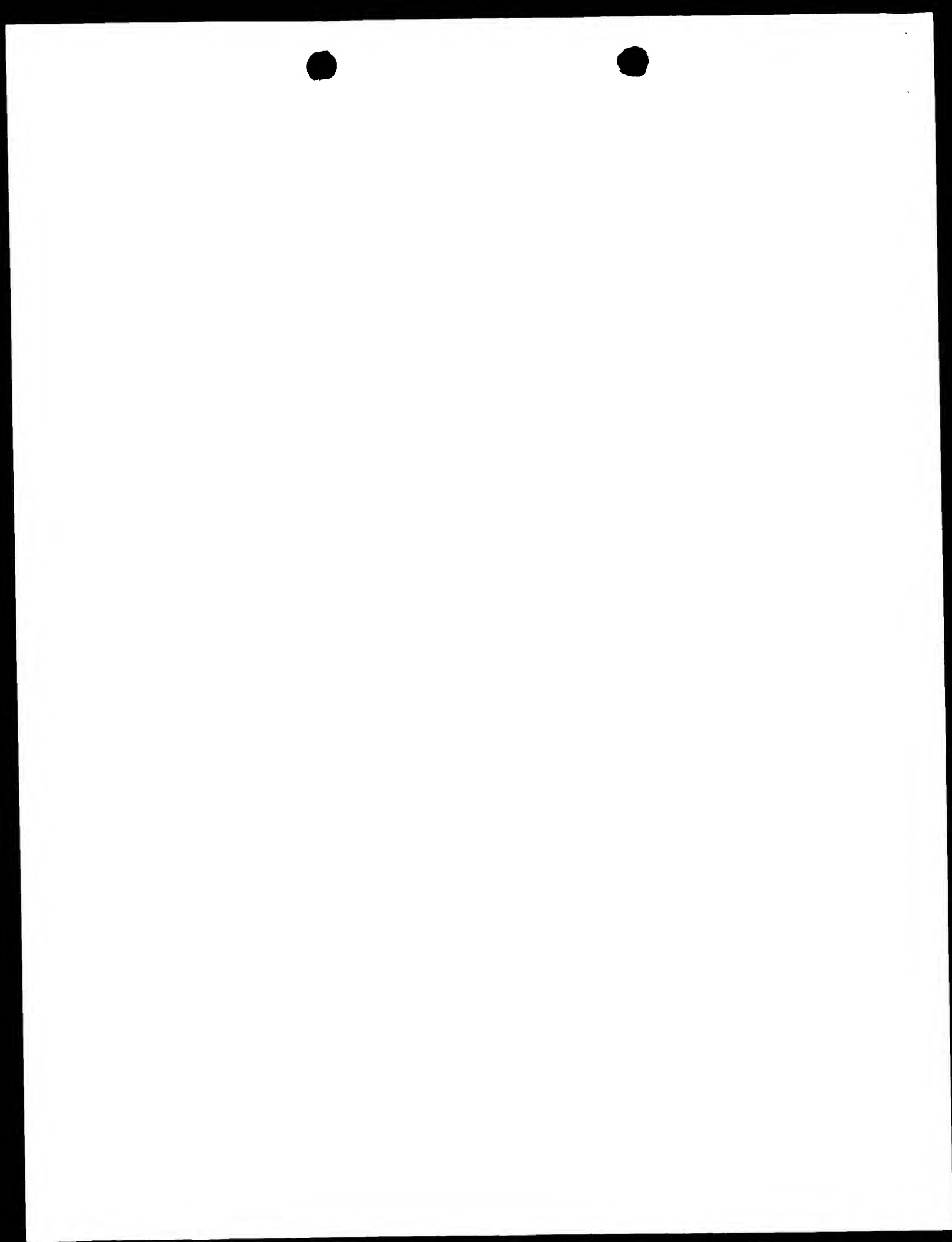
Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid ist in US-A-3,052,517 beschrieben. Dabei wird Natrium-Dicyanamid durch die Umsetzung von
30 Cyanamid mit Natriumhydroxid bei einem pH-Wert zwischen 10 und 12 und einer Reaktionstemperatur zwischen 0 und 30 °C hergestellt. Das Verfahren liefert Ausbeuten von 70 % bei einer Reinheit von 80 %. Die von Wirkstoffherstellern



- 2a -

geforderte Reinheit von Natrium-Dicyanamid im Bereich von mindestens 97 Gew.-% kann demzufolge auch mit diesem Verfahren nicht erreicht werden.

5 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid zu entwickeln, welches die genannten Nachteile entsprechend dem Stand der Technik nicht aufweist, sondern welches es erlaubt, Natrium-Dicyanamid aus großtechnisch verfügbaren, preisgünstigen Rohstoffen herzustellen und



dabei den hohen Ansprüchen an die Sicherheit und die Produktreinheit gerecht wird.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Cyanamid in wäßriger Lösung gleichzeitig mit Natronlauge und Chlorcyan bei Temperaturen von 40 bis 100 °C und einem pH-Wert von 7,0 bis 10,0 umsetzt.

Es hat sich hierbei überraschenderweise gezeigt, daß ein äußerst reines Natrium-Dicyanamid in sehr guten Ausbeuten auch bei Verwendung technischer Rohstoffe erhalten werden kann. Dies war deshalb so überraschend, weil das Verfahren auch bei erhöhten Temperaturbedingungen ohne nachteilige Auswirkungen auf die Reinheit des Produkts und die Selektivität der Reaktion durchgeführt werden kann und dem Durchschnittsfachmann bekannt ist, daß unter den beanspruchten Reaktionsbedingungen normalerweise Cyanamid sehr rasch dimerisiert und Chlorcyan mit Natronlauge sehr rasch zu Cyanat hydrolysiert. Vor diesem Hintergrund bestand in der Fachwelt das Vorurteil, für Reaktionen mit Chlorcyan in wäßig-alkalischen Medien die Reaktionstemperatur möglichst gering zu halten.

Beim Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung wird Cyanamid in wäßriger Lösung gleichzeitig mit Natronlauge und Chlorcyan zur Umsetzung gebracht. Mit der Wahl von Cyanamid als Rohstoff wird erreicht, daß bei der Reaktion nur 1 Äquivalent Natriumchlorid als Nebenprodukt anfällt. Vorzugsweise wird Cyanamid in Form einer 20 bis 60 Gew.-%igen wäßrigen Lösung, insbesondere in der handelsüblichen Konzentration von 50 Gew.-% (SKW Cyanamid L500), und die Natronlauge als 10 bis 50 Gew.-%ige wäßrige Lösung, insbesondere 20 bis 30 Gew.-%ige Lösung, eingesetzt. Wird die Konzentration von Cyanamid verringert, ist es vorteilhaft, den Gehalt der Natronlauge zu erhöhen und umgekehrt.

Mit der Konzentration der Rohstoffe Cyanamid und Natronlauge läßt sich die Produktkonzentration beliebig steuern. So werden vorzugsweise solche Rohstoffkonzentrationen eingesetzt, daß daraus ohne Eindampf- oder



Verdünnungsoperationen eine Produktkonzentration resultiert, bei der das Reaktionsprodukt Natrium-Dicyanamid bei der jeweiligen Reaktionstemperatur vollständig in Lösung bleibt und aus der bei der Kristallisation Natrium-Dicyanamid möglichst weitgehend, das stöchiometrische Nebenprodukt Natriumchlorid aber noch
5 nicht auskristallisiert. Grundsätzlich ist es aber möglich, die Konzentrationen dieser Reaktionskomponenten unabhängig und beliebig zu wählen, wenn man den oben erwähnten Vorteil einer direkten Kristallisation des Produkts nicht beabsichtigt oder die Reaktionsmischung nachträglich durch Aufkonzentrieren oder Verdünnen auf die gewünschte Konzentration einstellt.

10

Chlorcyan läßt sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise als technisches Gas einsetzen, was sowohl für die Wirtschaftlichkeit als auch für die Anlagensicherheit von ausschlaggebender Bedeutung ist. Zum einen kann im Gegensatz zum Einsatz in kondensierter oder gelöster Form der hold up in einer Anlage
15 auch bei einer großtechnischen Produktion äußerst gering gehalten werden und damit eine Gefährdung von Personal und Umwelt nahezu ausgeschlossen werden. Bei gasförmigem Chlorcyan besteht im Gegensatz zu kondensierten oder hochkonzentrierten Lösungen auch nicht die Gefahr einer spontanen, stark exothermen Trimerisierung.

20

Technisches Chlorcyan enthält auch Nebenbestandteile im Bereich von 3 bis 8 Vol.-%, wie z. B. Kohlendioxid oder Chlor. Auch hier hat sich überraschenderweise gezeigt, daß diese Nebenbestandteile zu völlig unschädlichen Produkten führen, die nicht im isolierten Natrium-Dicyanamid enthalten sind.

25

Es ist als ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens anzusehen, daß die Reaktion im Gegensatz zum Stand der Technik auch bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei 40 bis 80 °C, bevorzugt bei 50 bis 80 °C, durchgeführt werden kann, ohne daß hierbei vermehrt Nebenreaktionen auftreten. Dies hat
30 entscheidende Konsequenzen in ökologischer und verfahrenstechnischer Hinsicht. Die enorme Exothermie der Reaktion wird zum einen zum Erwärmen der kalt zudosierten Reaktionsparameter genutzt, zum anderen kann die überschüssige



Wärme einfach über einen Wärmetauscher mit kaltem Wasser abgeführt werden. Bei den Verfahren entsprechend dem Stand der Technik reicht der Temperaturgradient von Reaktionslösung zu Kühlwasser für eine wirtschaftliche Fahrweise nicht aus, so daß mit elektrischer Kühlenergie gearbeitet werden muß.

5

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Reaktion hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Mengen der Reaktionsteilnehmer gezielt zu steuern. Hierbei hat es sich nämlich gezeigt, daß die Reaktion und auch die folgenden Verfahrensschritte optimal verlaufen, wenn ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis während jeder Phase der Dosierung eingehalten wird. Die Dosierung von Natronlauge und Cyanamid wird vorzugsweise durch eine Mengenummessung abhängig von der Konzentration dieser Rohstoffe bewerkstelligt. Hierbei wird das Verhältnis der Reaktanden vorzugsweise so eingestellt, daß pro Mol Cyanamid 2,0 bis 2,4 Mol, vorzugsweise 2,1 bis 2,2 Mol, an Natriumhydroxid eingesetzt werden. Das exakte Verhältnis ist von der Reinheit des verwendeten Chlorcyans abhängig.

15

Eine exakte und zuverlässige mengengeregelte Dosierung von gasförmigem, technischem Chlorcyan ist meßtechnisch äußerst schwierig. Herkömmliche Geräte zur Durchflußmessung sind in der Praxis wenig brauchbar. Aus diesem Grund wird vorzugsweise Chlorcyan pH-geregelt so zudosiert, daß in der Reaktionslösung ein pH-Wert von 7,0 bis 10,0, vorzugsweise 7,0 bis 8,5, eingehalten wird. Der pH-Wert wird vorzugsweise bei Zudosierung des Chlorcyans konstant gehalten. Bei diesem pH-Wert reagieren die Reaktionspartner sofort in der gewünschten Weise. Bei niedrigerem pH-Wert besteht die Gefahr, daß das extrem toxische Chlorcyan nicht vollständig abreagiert und bei der Aufarbeitung freigesetzt wird. Bei höheren pH-Werten treten verstärkt Nebenreaktionen wie Hydrolyse von Chlorcyan und Dimerisierung von Cyanamid auf. In der Regel wird Chlorcyan in äquimolarem oder annähernd äquimolarem Verhältnis bezogen auf das eingesetzte Cyanamid verwendet. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die Rohstoffe gleichzeitig einem Reaktor mit guter Durchmischung separat zudosiert und die Reaktionslösung kontinuierlich abgezogen. Eine vorangehende Mischung von Cyanamid und Natronlauge oder Cyanamid und Chlorcyan ist zwar

20

25

30



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid, dadurch gekennzeichnet, daß man Cyanamid in wäßriger Lösung gleichzeitig mit Natronlauge und Chlorcyan bei Temperaturen von 40 bis 100 °C und einem pH-Wert von 7,0 bis 10,0 umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Cyanamid als 20 bis 60 Gew.-%ige wäßrige Lösung verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Natronlauge als 10 bis 50 Gew.-%ige wäßrige Lösung, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%ige Lösung, einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Chlorcyan gasförmig und in technischer Qualität verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur 50 bis 80 °C beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert auf 7,0 bis 8,5 einstellt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß pro Mol Cyanamid 2,0 bis 2,4 Mol Natriumhydroxid eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Chlorcyan in äquimolarem oder annähernd äquimolarem Verhältnis bezogen auf das eingesetzte Cyanamid verwendet.



9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohstoffe gleichzeitig einem Reaktor mit guter Durchmischung separat zudosiert werden und die Reaktionslösung kontinuierlich abgezogen wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zudosierung des Chlorcyans in der Weise erfolgt, daß ein konstanter pH-Wert eingehalten wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohstoffe in einer solchen Konzentration eingesetzt werden, daß das Natrium-Dicyanamid bei der jeweiligen Reaktionstemperatur vollständig in Lösung bleibt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Natrium-Dicyanamid aus der Reaktionslösung auskristallisiert und nach den üblichen Methoden, wie z.B. Filtration, abtrennt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionslösung vor der Kristallisation einer Behandlung mit Aktivkohle unterwirft.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionslösung mit 0,1 bis 5 g Aktivkohle pro Liter Lösung behandelt.



09/890544
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

2

Applicant's or agent's file reference 21883P WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/00900	International filing date (<i>day/month/year</i>) 04 February 2000 (04.02.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 06 February 1999 (06.02.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01C 3/16		
Applicant SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.



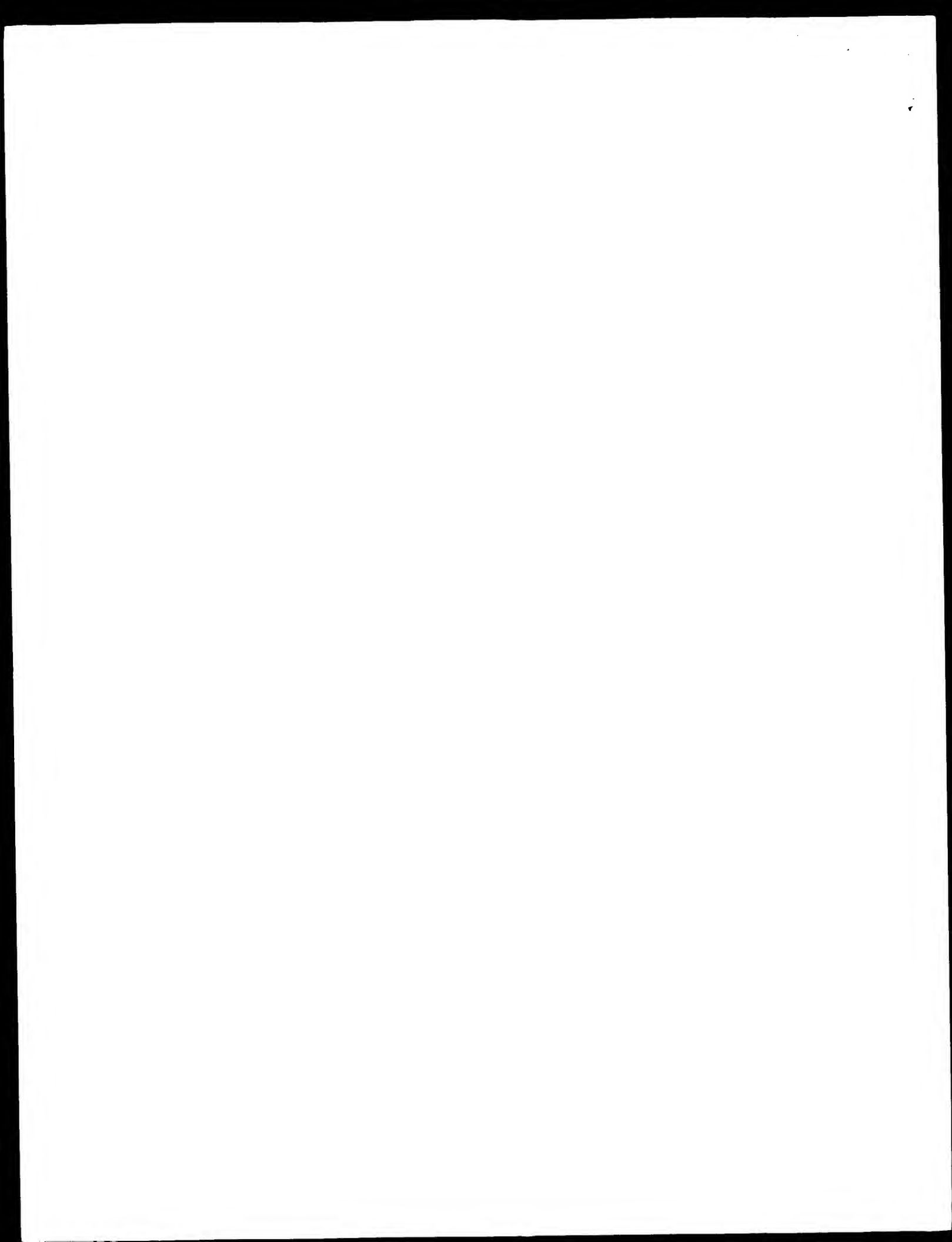
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing the amendments made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 7 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 14 July 2000 (14.07.00)	Date of completion of this report 09 May 2001 (09.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/00900

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

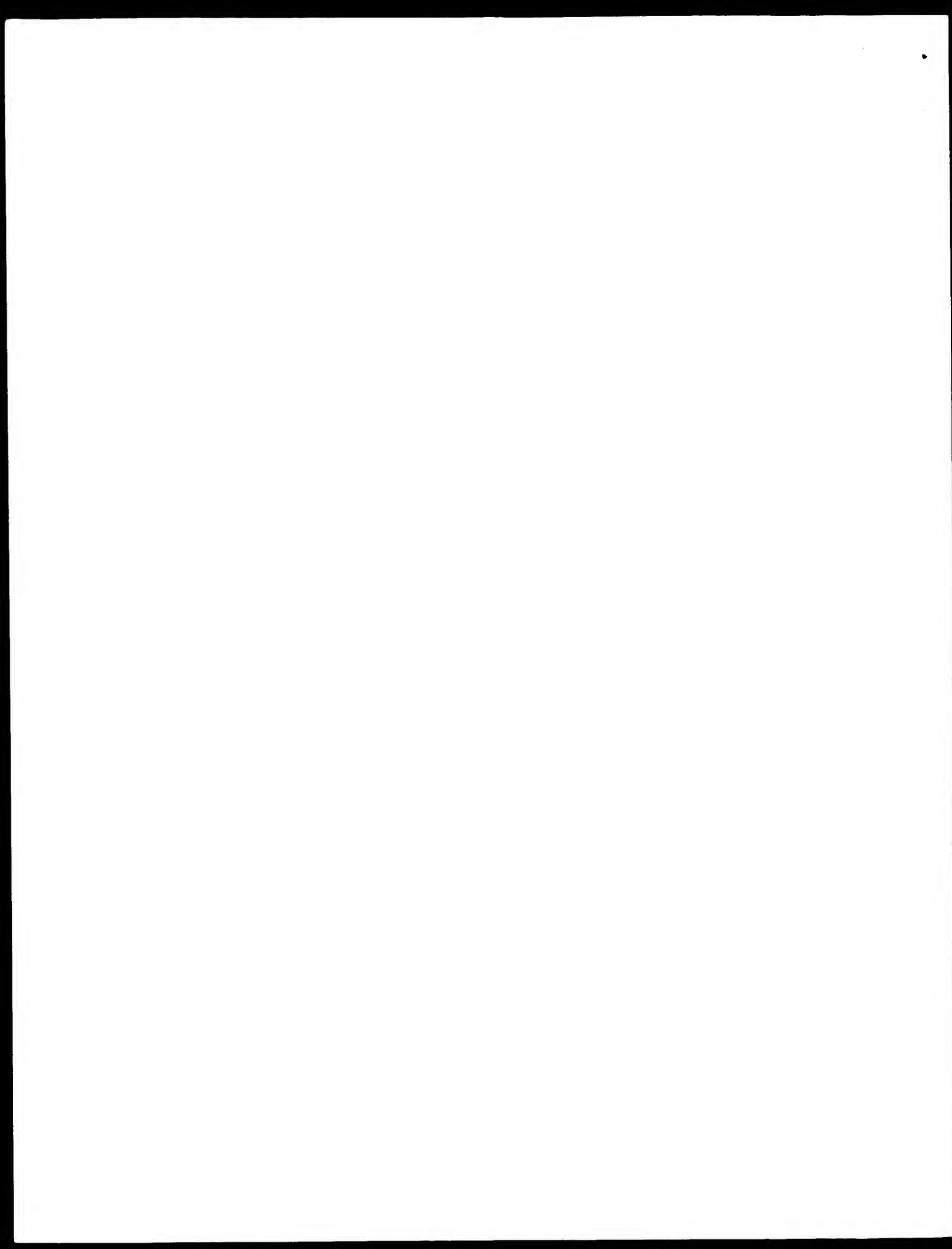
- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1,6-12, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages 2,2a,3-5, filed with the letter of 12 February 2001 (12.02.2001),
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-14, filed with the letter of 14 July 2000 (14.07.2000),
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/00900**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

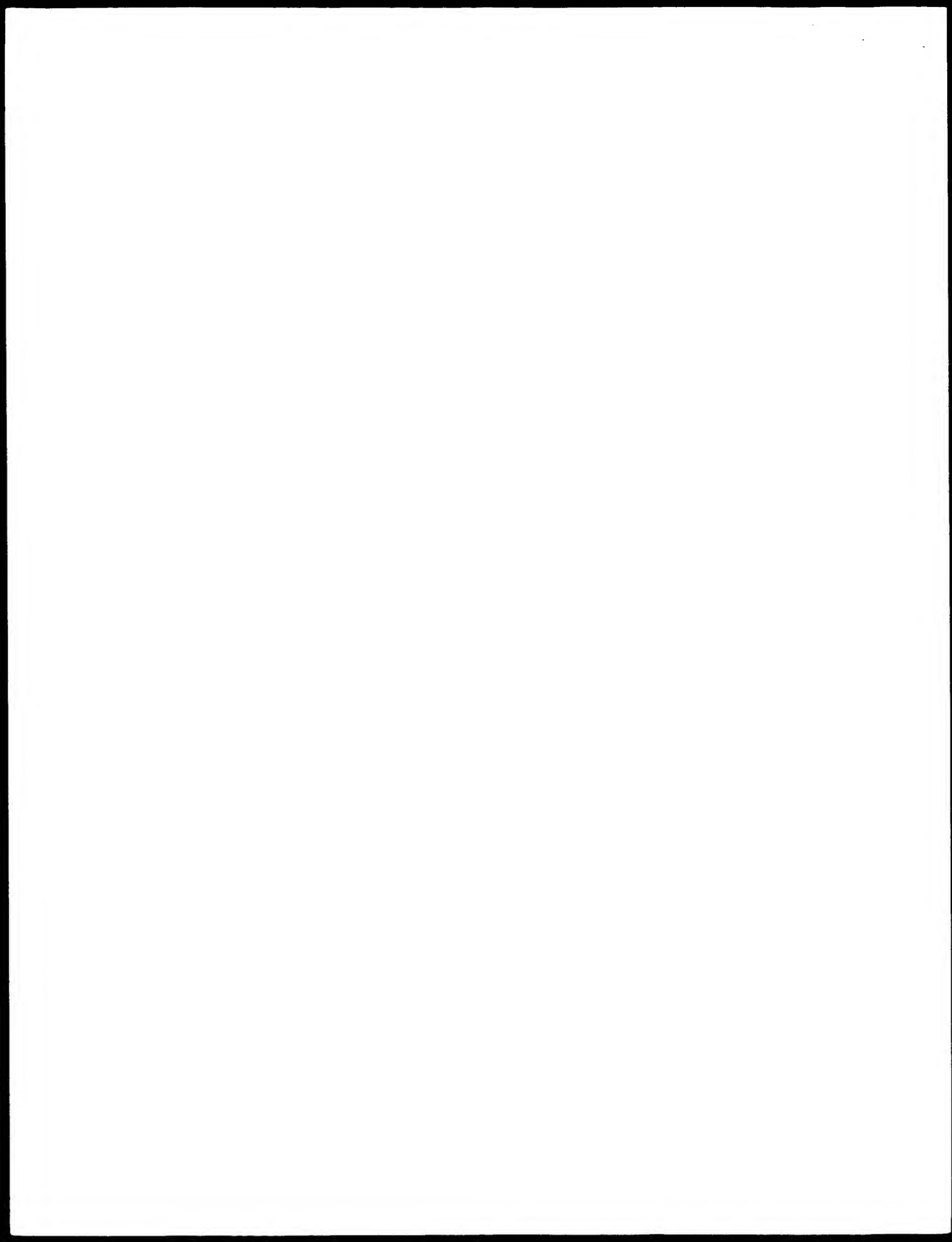
2. Citations and explanations

The application discloses a process for preparing sodium dicyanamide at a temperature higher than that which is known from the prior art. Cyanamide, sodium hydroxide and cyanogen chloride are reacted simultaneously at 40-100°C and give yields of 75-95% with high degrees of purity (up to 100%).

The closest prior art is US-A-3 052 517, which discloses a process for preparing sodium dicyanamide at a temperature of 0-30°C. The reaction is carried out at this low temperature because above 30°C cyanamide is unstable and undergoes rapid dimerisation. First cyanamide is reacted with sodium hydroxide, and then cyanogen chloride is added. This gives a yield of around 70% with a purity level of around 80%.

Other documents cited in the international search report:

- GB-A-1 218 470 discloses a process for preparing alkali metal dicyanamide. Ammonia, cyanogen chloride and sodium hydroxide are reacted at a temperature below 35°C.
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 012, No. 181 (C-499), 27 May 1988 (1988-05-27) & JP-A-62 288 102 discloses a process for preparing alkali metal dicyanamide. Ammonia, cyanogen chloride and sodium hydroxide are reacted at a



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

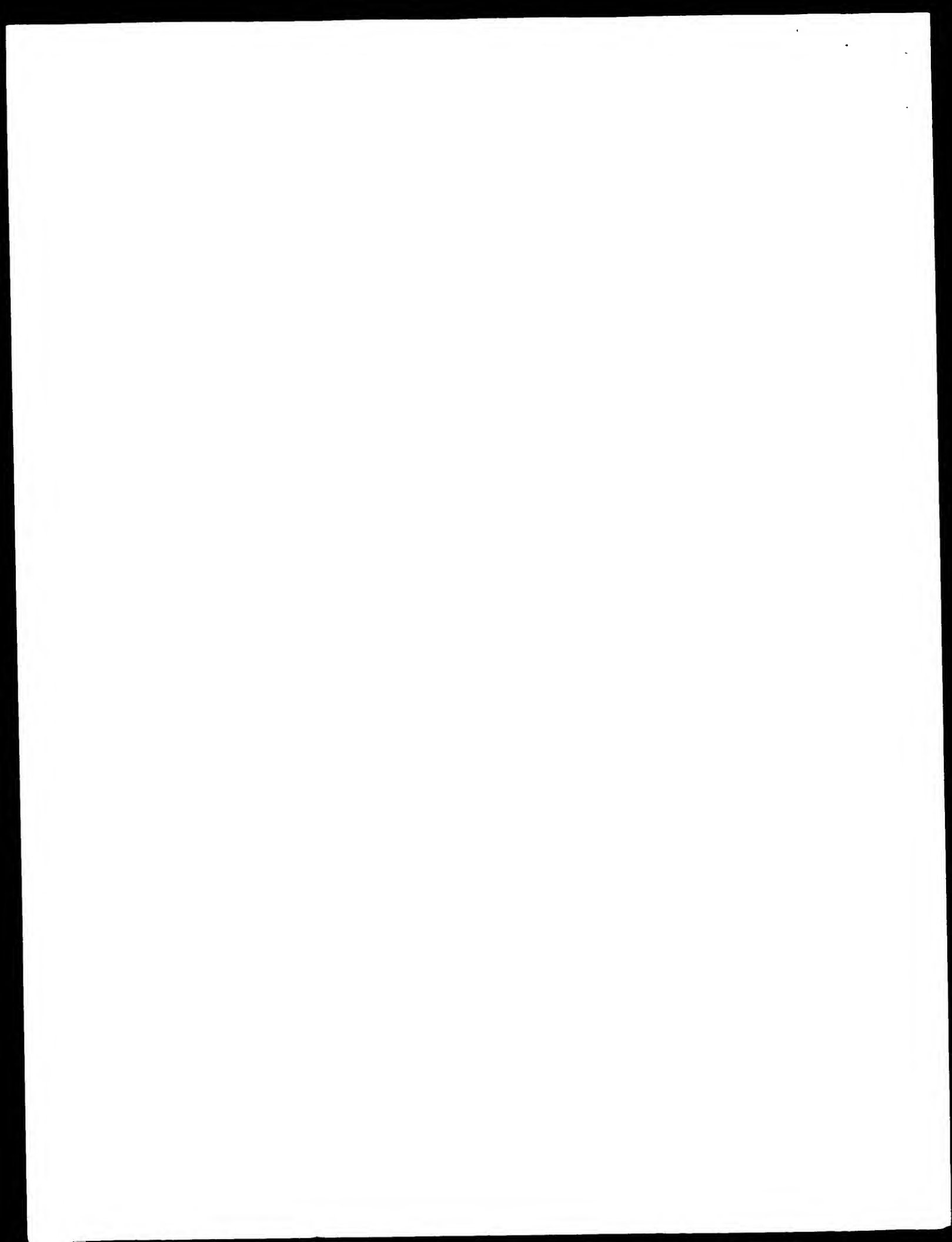
International application No.

PCT/EP 00/00900

temperature of 0-60°C.

- DATABASE WPI, Section Ch, Week 197444, Derwent Publications Ltd., London, GB, Class E34, AN 1974-75889V, XP002137498 & CA-A-956 081 discloses a process for preparing alkali metal dicyanamide. Sodium cyanide, sodium hydroxide and cyanamide are reacted at a temperature of 0-30°C.
- DATABASE WPI, Section Ch, Week 198848, Derwent Publications Ltd., London, GB, Class E35, AN 1988-342894, XP002137499 & JP-A-63 256 513 discloses a process for preparing sodium dicyanamide. Ammonia is reacted with cyanogen chloride. The resulting crystals are purified and then reacted with sodium hydroxide to produce sodium dicyanamide.

There is nothing to suggest combining the teachings of these documents in the manner claimed in the present application. None of the cited documents discloses a process that uses cyanamide as the reactant and involves a reaction temperature of over 40°C.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 21883P WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 00900	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/02/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 06/02/1999
Anmelder SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00900

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01C3/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 052 517 A (GILBERT) 4. September 1962 (1962-09-04) das ganze Dokument	1-4, 7-12
A	GB 1 218 470 A (NILOK CHEMICALS) 6. Januar 1971 (1971-01-06) das ganze Dokument	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 181 (C-499), 27. Mai 1988 (1988-05-27) & JP 62 288102 A (KYOWA GAS CHEM IND CO LTD), 15. Dezember 1987 (1987-12-15) Zusammenfassung	1-14
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zalm, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00900

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch. Week 197444 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E34, AN 1974-75889V XP002137498 & CA 956 081 A (AMERICAN CYANAMID CO), 15. Oktober 1974 (1974-10-15) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1-14
A	<p>DATABASE WPI Section Ch. Week 198848 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E35, AN 1988-342894 XP002137499 & JP 63 256513 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 24. Oktober 1988 (1988-10-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1-14

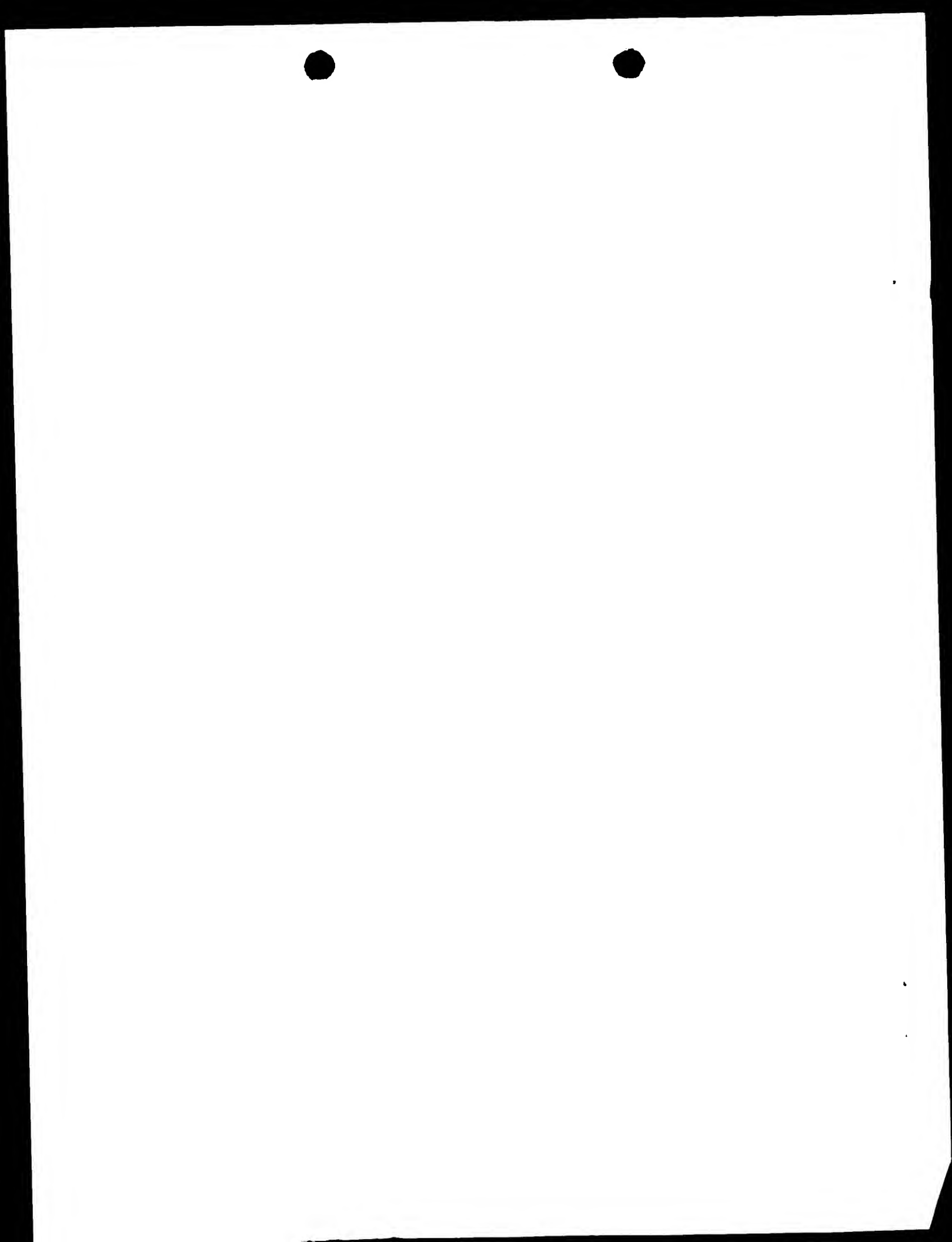
INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00900

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3052517	A	04-09-1962	KEINE		
GB 1218470	A	06-01-1971	KEINE		
JP 62288102	A	15-12-1987	JP 1992668 C		22-11-1995
			JP 7025539 B		22-03-1995
CA 956081	A	15-10-1974	KEINE		
JP 63256513	A	24-10-1988	JP 2550569 B		06-11-1996



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 00/00900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01C3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 052 517 A (GILBERT) 4 September 1962 (1962-09-04) the whole document ---	1-4,7-12
A	GB 1 218 470 A (NILOK CHEMICALS) 6 January 1971 (1971-01-06) the whole document ---	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 181 (C-499), 27 May 1988 (1988-05-27) & JP 62 288102 A (KYOWA GAS CHEM IND CO LTD), 15 December 1987 (1987-12-15) abstract --- -/--	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 2000

Date of mailing of the international search report

23/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00900

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197444 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E34, AN 1974-75889V XP002137498 & CA 956 081 A (AMERICAN CYANAMID CO), 15 October 1974 (1974-10-15) abstract</p> <p>---</p>	1-14
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198848 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E35, AN 1988-342894 XP002137499 & JP 63 256513 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 24 October 1988 (1988-10-24) cited in the application abstract</p> <p>-----</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00900

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3052517	A	04-09-1962	NONE	
GB 1218470	A	06-01-1971	NONE	
JP 62288102	A	15-12-1987	JP 1992668 C JP 7025539 B	22-11-1995 22-03-1995
CA 956081	A	15-10-1974	NONE	
JP 63256513	A	24-10-1988	JP 2550569 B	06-11-1996



Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62288102
PUBLICATION DATE : 15-12-87

APPLICATION DATE : 03-06-86
APPLICATION NUMBER : 61128406

APPLICANT : KYOWA GAS CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : SEGAWA HIROZO;

INT.CL. : C01B 3/16

TITLE : PRODUCTION OF DICYANAMIDE METAL SALT

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a dicyanamide metal salt having high purity in high yield, by reacting ammonia with specific amounts of a cyanogen halide and a metal hydroxide based on said ammonia in an aqueous solvent.

CONSTITUTION: Ammonia is added to an aqueous solvent to a concentration of about 5~20wt% and 1 equivalent of the ammonia is made to react with 1.8~2.2 equivalent of a cyanogen halide and 2.8~3.3 equivalent of a metal hydroxide. The cyanogen halide is e.g. cyanogen chloride and the metal hydroxide is e.g. sodium hydroxide. The reaction is carried out at about 0~60°C for about 0.5~6hr. The produced dicyanamide metal salt is separated by filtration of the reaction mixture optionally after concentration. If necessary, the separated salt is purified by washing with cold water, etc. A high-purity dicyanamide metal salt can be produced at a yield of about $\geq 90\%$.

COPYRIGHT: (C) JPO



XP-002137499

AN - 1988-342894 [48]

AP - JP19870089684 19870414; JP19870089684 19870414; [Previous Publ. J63256513]

CPY - MITN

DC - E35

DR - 1303-S 1713-S

FS - CPI

IC - C01C3/16

MC - E32-B

M3 - [01] A111 A940 C106 C107 C520 C730 C801 C802 C803 C806 C807 M411 M720 M903 M904 N209 N225 N261 N309 N333 N422; R16074-P; 3102-R 1678-D

PA - (MITN) MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

PN - JP63256513 A 19881024 DW198848 003pp

- JP2550569B2 B2 19961106 DW199649 C01C3/16 003pp

PR - JP19870089684 19870414

XA - C1988-151792

XIC - C01C-003/16

AB - J63256513 Preparing sodium dicyanamide comprises reacting cyanogen chloride with ammonia, washing the crude mixed crystal of ammonium-dicyanamide and chloride produced with acetone, and reacting the washing soln. with sodium hydroxide. Pref. the reaction to produce ammonium-dicyanamide and -chloride is carried out by dissolving cyanogen chloride in a solvent and blowing ammonia gas into the soln. As the solvent, benzene is most pref.

- ADVANTAGE - Method can produce high-purity sodium dicyanamide at a high yield, and it is improved w.r.t. raw material, prod-purity, and -yield, compared with the conventional methods using sodium amide and cyanogen bromide or ammonia water, sodium hydroxide, and cyanogen chloride as the starting materials.(0/0)

CN - R16074-P

DRL - 1678-D 3102-R

IW - SODIUM DICYN AMIDE PREPARATION REACT CYANOGEN CHLORIDE AMMONIA WASHING OBTAIN CRUDE MIX CRYSTAL AMMONIUM DICYN AMIDE CHLORIDE ACETONE

IKW - SODIUM DICYN AMIDE PREPARATION REACT CYANOGEN CHLORIDE AMMONIA WASHING OBTAIN CRUDE MIX CRYSTAL AMMONIUM DICYN AMIDE CHLORIDE ACETONE

NC - 001

OPD - 1987-04-14

ORD - 1988-10-24

PAW - (MITN) MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

TI - Sodium dicyan-amide prepn. - by reacting cyanogen chloride with ammonia, washing obtd. crude mixed crystal of ammonium-dicyan-amide and -chloride with acetone, etc.



XP-002137498

AN - 1974-75889V [44]

CPY - AMCY

DC - E34

FS - CPI

IC - C01D0/01 ; C07F0/01

MC - E32-B

M3 - [01] A111 A940 C730 C107 C106 C803 C806 C802 C807 C801 A119 C520 N000
M720 M411 M902

PA - (AMCY) AMERICAN CYANAMID CO

PN - CA956081 A 19741015 DW197444 000pp

PR - US19710133710 19710413

XIC - C01D-000/01 ; C07F-000/01

AB - CA-956081 $\text{NaN}(\text{CN})_2$ or $\text{KN}(\text{CN})_2$ are prepd. by reacting an aq. soln. of $\text{NaCN}(\text{KCN})$, $\text{NaOH}(\text{KOH})$ and H_2NCN with Cl_2 or Br_2 at pH 9-12 and 0-30 degrees C. Solid prod. is sepd. from the resulting slurry. The method avoids the need for a separate cyanogen halide starting materials prodn. step.

IW - SODIUM POTASSIUM PRODUCE ALKALI CYANAMIDE CYANAMIDE ALKALI HALOGEN
IKW - SODIUM POTASSIUM PRODUCE ALKALI CYANAMIDE CYANAMIDE ALKALI HALOGEN
NC - 001

OPD - 1971-04-13

ORD - 1974-10-15

PAW - (AMCY) AMERICAN CYANAMID CO

TI - Sodium or potassium dicyanamide prodn. - from alkali cyanamide, cyanamide, alkali and halogen



PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C01C 3/16	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/46151 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. August 2000 (10.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00900 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 2000 (04.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 04 877.0 6. Februar 1999 (06.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, D-83308 Trostberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THALHAMMER, Franz [DE/DE]; Kolpingstrasse 13, D-83308 Trostberg (DE). TAUTZ, Helmut [DE/DE]; Ludwig-Berger-Strasse 19, D-93326 Abensberg (DE). (74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D-81679 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i>
(54) Title: METHOD OF PRODUCING SODIUM DICYANAMIDE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NATRIUM-DICYANAMID (57) Abstract <p>The invention relates to a method of producing sodium dicyanamide. According to the inventive method, cyanogen amide is reacted in an aqueous solution simultaneously with caustic lye of soda and chlorine cyanide at temperatures of from 20 to 100 °C and a pH of 7.0 to 10.0. The invention provides a means of producing sodium dicyanamide in a very environmentally friendly manner in good yields of 75 to 95 % and very high purities of up to 100 % based on technically available starting materials. The inventive method is therefore especially useful for large-scale production of sodium dicyanamide.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid beschrieben, wobei man Cyanamid in wässriger Lösung gleichzeitig mit Natronlauge und Chlorcyan bei Temperaturen von 20 bis 100 °C und einem pH-Wert von 7,0 bis 10,0 umsetzt. Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens ist es möglich, ausgehend von technisch verfügbaren Rohstoffen Natrium-Dicyanamide auf sehr umweltschonende Weise in guten Ausbeuten von 75 bis 95 % und sehr hohen Reinheiten von bis zu 100 % herzustellen, weshalb sich dieses Verfahren besonders gut für den grosstechnischen Massstab eignet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein vorzugsweise kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid, welches insbesondere für den großtechnischen Maßstab geeignet ist.

Natrium-Dicyanamid wird in großen Mengen zur Herstellung biozider Wirkstoffe im Sanitär- und Healthcare-Bereich sowie zur Desinfektion in der Nahrungsmittelproduktion eingesetzt.

Entsprechend dem Stand der Technik werden zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid verschiedene Verfahren angewendet. So wird bspw. im CA-Referat Vol. 109, 218 568 (1988) die Reaktion von Ammoniak mit Chlorcyan und Metallhydroxiden bei 20 bis 30 °C beschrieben. Dabei wird ein Umsatz von 90,5 % mit einer Reinheit von 94,3 % erreicht. Diese Verfahrensweise ist jedoch mit einigen grundlegenden Nachteilen verbunden. Durch das niedrige Temperaturniveau ist bei der stark exothermen Reaktion der Einsatz von Kühlsole und damit teurer elektrischer Kühlenergie erforderlich. Da der Raum/Zeit-Umsatz in erster Linie von der Effektivität der Wärmeabfuhr bestimmt ist und bei diesem Verfahren darüber hinaus eine vergleichsweise große Menge an Reaktionswärme frei wird, ist mit sehr hohen Herstellkosten wegen der vergleichsweise großen Apparaturen und der schlechten Wärmebilanz zu rechnen. Darüber hinaus wird pro Mol Natrium-Dicyanamid etwa die doppelte Menge an Chlorcyan und Natronlauge verbraucht, um intermediär Cyanamid herzustellen. Dabei fällt zusätzlich eine äquimolare Menge verunreinigtes Natriumchlorid an, das sehr kostenaufwendig zu entsorgen ist, was unter Umweltgesichtspunkten problematisch erscheint.

Ein generelles Problem bei der Herstellung von Natrium-Dicyanamid ist die Abtrennung des Nebenproduktes Natriumchlorid, da es sich bei beiden Verbindungen um Natriumsalze mit guter Löslichkeit in Wasser handelt. Ein Prozeß, bei dem die doppelte Menge Natriumchlorid im Gemisch mit dem

Zielprodukt anfällt, führt damit auch zu erheblich verschlechterter Ausbeute an reinem Natrium-Dicyanamid.

Die von Wirkstoffherstellern geforderte Reinheit von Natrium-Dicyanamid beträgt üblicherweise mindestens 97 Gew.-%, vielfach sogar min. 98 Gew.-%, die nach dem Verfahren gemäß CA 109;210 568 (1988) nicht erreicht wird.

Ein ähnliches Verfahren wird im CA-Referat Vol. 110;138 089 (1989) beschrieben, wobei eine Lösung von Chlorcyan in Benzol vorgelegt und Ammoniak zudosiert wird. Die Menge an vorgelegtem Chlorcyan sowie die Verwendung organischer Lösemittel - in diesem Fall des krebserregenden Benzols - machen dieses Verfahren großtechnisch unpraktikabel.

Das kanadische Patent 956 081 beschreibt einen alternativen Syntheseweg von Natrium-Dicyanamid ausgehend von Cyanamid, Natriumcyanid und Chlor unter Zudosieren von Natronlauge.

Aus der Reaktionsgleichung wird deutlich, daß auch bei diesem Verfahren pro Mol Natrium-Dicyanamid zwei Mol Natriumchlorid gebildet werden, mit der Folge, daß die bereits oben geschilderten Probleme der Abtrennung mit negativen Auswirkungen auf Produktreinheit und Ausbeute auftreten. Das Verfahren liefert zwar Umsätze von > 96 %, aber isolierte Ausbeuten von 73 bis 78 % bei einer Reinheit von 73 bis 86 Gew.-%. Dies spiegelt die Schwierigkeit der diskutierten Natriumchlorid-Abtrennung wieder. Auch unter dem Gesichtspunkt der Rohstoff- und Entsorgungskosten ist dieses Verfahren nachteilig, da die eingesetzten Rohstoffe Natriumcyanid und Chlor erheblich teurer sind als Chlorcyan und Natronlauge.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid zu entwickeln, welches die genannten Nachteile entsprechend dem Stand der Technik nicht aufweist, sondern welches es erlaubt, Natrium-Dicyanamid aus großtechnisch verfügbaren, preisgünstigen Rohstoffen herzustellen und

dabei den hohen Ansprüchen an die Sicherheit und die Produktreinheit gerecht wird.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Cyanamid in wäßriger Lösung gleichzeitig mit Natronlauge und Chlorcyan bei Temperaturen von 20 bis 100 °C und einem pH-Wert von 7,0 bis 10,0 umsetzt.

Es hat sich hierbei überraschenderweise gezeigt, daß ein äußerst reines Natrium-Dicyanamid in sehr guten Ausbeuten auch bei Verwendung technischer Rohstoffe erhalten werden kann. Dies war deshalb so überraschend, weil das Verfahren auch bei erhöhten Temperaturbedingungen ohne nachteilige Auswirkungen auf die Reinheit des Produkts und die Selektivität der Reaktion durchgeführt werden kann und dem Durchschnittsfachmann bekannt ist, daß unter den beanspruchten Reaktionsbedingungen normalerweise Cyanamid sehr rasch dimerisiert und Chlorcyan mit Natronlauge sehr rasch zu Cyanat hydrolysiert. Vor diesem Hintergrund bestand in der Fachwelt das Vorurteil, für Reaktionen mit Chlorcyan in wäßrig-alkalischen Medien die Reaktionstemperatur möglichst gering zu halten.

Beim Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung wird Cyanamid in wäßriger Lösung gleichzeitig mit Natronlauge und Chlorcyan zur Umsetzung gebracht. Mit der Wahl von Cyanamid als Rohstoff wird erreicht, daß bei der Reaktion nur 1 Äquivalent Natriumchlorid als Nebenprodukt anfällt. Vorzugsweise wird Cyanamid in Form einer 20 bis 60 Gew.-%igen wäßrigen Lösung, insbesondere in der handelsüblichen Konzentration von 50 Gew.-% (SKW Cyanamid L500), und die Natronlauge als 10 bis 50 Gew.-%ige wäßrige Lösung, insbesondere 20 bis 30 Gew.-%ige Lösung, eingesetzt. Wird die Konzentration von Cyanamid verringert, ist es vorteilhaft, den Gehalt der Natronlauge zu erhöhen und umgekehrt.

Mit der Konzentration der Rohstoffe Cyanamid und Natronlauge läßt sich die Produktkonzentration beliebig steuern. So werden vorzugsweise solche Rohstoff-Konzentrationen eingesetzt, daß daraus ohne Eindampf- oder

Verdünnungsoperationen eine Produktkonzentration resultiert, bei der das Reaktionsprodukt vollständig in Lösung bleibt und aus der bei der Kristallisation Natrium-Dicyanamid möglichst weitgehend, das stöchiometrische Nebenprodukt Natriumchlorid aber noch nicht auskristallisiert. Grundsätzlich ist es aber möglich, die Konzentrationen dieser Reaktionskomponenten unabhängig und beliebig zu wählen, wenn man den oben erwähnten Vorteil einer direkten Kristallisation des Produkts nicht beabsichtigt oder die Reaktionsmischung nachträglich durch Aufkonzentrieren oder Verdünnen auf die gewünschte Konzentration einstellt.

Chlorcyan läßt sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise als technisches Gas einsetzen, was sowohl für die Wirtschaftlichkeit als auch für die Anlagensicherheit von ausschlaggebender Bedeutung ist. Zum einen kann im Gegensatz zum Einsatz in kondensierter oder gelöster Form der hold up in einer Anlage auch bei einer großtechnischen Produktion äußerst gering gehalten werden und damit eine Gefährdung von Personal und Umwelt nahezu ausgeschlossen werden. Bei gasförmigem Chlorcyan besteht im Gegensatz zu kondensierten oder hochkonzentrierten Lösungen auch nicht die Gefahr einer spontanen, stark exothermen Trimerisierung.

Technisches Chlorcyan enthält auch Nebenbestandteile im Bereich von 3 bis 8 Vol.-%, wie z. B. Kohlendioxid oder Chlor. Auch hier hat sich überraschenderweise gezeigt, daß diese Nebenbestandteile zu völlig unschädlichen Produkten führen, die nicht im isolierten Natrium-Dicyanamid enthalten sind.

Es ist als ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens anzusehen, daß die Reaktion im Gegensatz zum Stand der Technik auch bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei 40 bis 80 °C, durchgeführt werden kann, ohne daß hierbei vermehrt Nebenreaktionen auftreten. Dies hat entscheidende Konsequenzen in ökologischer und verfahrenstechnischer Hinsicht. Die enorme Exothermie der Reaktion wird zum einen zum Erwärmen der kalt zudosierten Reaktionsparameter genutzt, zum anderen kann die überschüssige Wärme einfach über einen Wärmetauscher mit

kaltem Wasser abgeführt werden. Bei den Verfahren entsprechend dem Stand der Technik reicht der Temperaturgradient von Reaktionslösung zu Kühlwasser für eine wirtschaftliche Fahrweise nicht aus, so daß mit elektrischer Kühlenergie gearbeitet werden muß.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Reaktion hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Mengen der Reaktionsteilnehmer gezielt zu steuern. Hierbei hat es sich nämlich gezeigt, daß die Reaktion und auch die folgenden Verfahrensschritte optimal verlaufen, wenn ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis während jeder Phase der Dosierung eingehalten wird. Die Dosierung von Natronlauge und Cyanamid wird vorzugsweise durch eine Mengenmessung abhängig von der Konzentration dieser Rohstoffe bewerkstelligt. Hierbei wird das Verhältnis der Reaktanden vorzugsweise so eingestellt, daß pro Mol Cyanamid 2,0 bis 2,4 Mol, vorzugsweise 2,1 bis 2,2 Mol, an Natriumhydroxid eingesetzt werden. Das exakte Verhältnis ist von der Reinheit des verwendeten Chlorcyans abhängig.

Eine exakte und zuverlässige mengengeregelte Dosierung von gasförmigem, technischem Chlorcyan ist meßtechnisch äußerst schwierig. Herkömmliche Geräte zur Durchflußmessung sind in der Praxis wenig brauchbar. Aus diesem Grund wird vorzugsweise Chlorcyan pH-geregelt so zudosiert, daß in der Reaktionslösung ein pH-Wert von 7,0 bis 10,0, vorzugsweise 7,0 bis 8,5, eingehalten wird. Bei diesem pH-Wert reagieren die Reaktionspartner sofort in der gewünschten Weise. Bei niedrigerem pH-Wert besteht die Gefahr, daß das extrem toxische Chlorcyan nicht vollständig abreagiert und bei der Aufarbeitung freigesetzt wird. Bei höheren pH-Werten treten verstärkt Nebenreaktionen wie Hydrolyse von Chlorcyan und Dimerisierung von Cyanamid auf. In der Regel wird Chlorcyan in äquimolarem oder annähernd äquimolarem Verhältnis bezogen auf das eingesetzte Cyanamid verwendet. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die Rohstoffe gleichzeitig einem Reaktor mit guter Durchmischung separat zudosiert und die Reaktionslösung kontinuierlich abgezogen. Eine vorangehende Mischung von Cyanamid und Natronlauge oder Cyanamid und Chlorcyan ist zwar

prinzipiell möglich, hat aber Nachteile bzgl. Produktqualität oder Verfahrenssicherheit.

Durch die gleichzeitige Dosierung der Rohstoffe in einen Reaktor (bspw. Verweilzeitreaktor) mit guter Durchmischung sind während des gesamten Reaktionsverlaufs immer die gleichen Konzentrations-, Temperatur- und pH-Bedingungen gegeben. Dies führt zu zwei wichtigen positiven Effekten, nämlich zum einen der Minimierung unerwünschter Nebenprodukte, z. B. Dicyandiamid und Natrium-N-cyanisoharnstoff, die eine saubere selektive Kristallisation des Produktes behindern und selbst schwer abzutrennen sind. Zum zweiten können dadurch die Dimensionen des Reaktors, des Wärmetauschers und anderer Apparate reduziert werden, was zu erheblichen Einsparungen bei Investitionen und Instandhaltung führt. Geeignete Reaktoren sind z. B. Kreislaufreaktoren mit statischen Mischern bzw. Mischdüsen oder Rührreaktoren mit Begasungsrührer.

Im Anschluß an die Reaktion läßt sich Natrium-Dicyanamid aus der warmen Reaktionslösung direkt durch gezielte Kristallisation entweder batchweise über eine gesteuerte Abkühlkurve oder einen kontinuierlich betriebenen Kristallisator in sehr reiner Form auskristallisieren. Geht man von technischen Rohstoffen aus, so kann die Reaktionslösung noch geringe Mengen färbender Verunreinigungen enthalten, die in der Regel nicht hochmolekularer Natur sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann diese Färbung durch Behandlung mit Aktivkohle auch in sehr geringen Mengen effektiv beseitigt werden. Hierzu wird die Produktlösung in der Wärme mit 0,1 bis 5 g Aktivkohle pro Liter versetzt und die Kohle vor der Kristallisation wieder auf übliche Weise abgetrennt. Alternativ kann die Lösung auch über eine Aktivkohleschüttung oder mit Aktivkohle präparierte Filter gefahren werden.

Als wichtiger Vorteil der vorliegenden Erfindung muß die Tatsache angesehen werden, daß trotz hoher Konzentration das Produkt in der

Reaktionsmischung gelöst erhalten wird oder durch weiteres Erwärmen auf bspw. 60 bis 100 °C vollständig in Lösung gebracht wird.

Ausgehend von dieser Lösung läßt sich durch geregeltes Abkühlen eine selektive Kristallisation von Natrium-Dicyanamid erreichen, während das stöchiometrische Nebenprodukt Natriumchlorid in Lösung bleibt. Die Kristallisation erfolgt einheitlich ohne Bildung von Co-Kristallisaten oder Einschlüssen, so daß eine aufwendige Umkristallisation des Produkts oder sonstige Aufreinigung nicht erforderlich ist. Eine selektive Kristallisation von Natrium-Dicyanamid ist auch durch kontrolliertes kontinuierliches Zugeben warmer Natrium-Dicyanamid-Lösung zu einer gekühlten Produktsuspension oder durch Aufkonzentration aus verdünnten Lösungen ggf. unter gleichzeitiger Kühlung möglich. Entscheidend hierbei ist, daß die Löslichkeitskurve von Natriumchlorid nicht unterschritten wird.

Die Isolierung von Natrium-Dicyanamid erfolgt dann in üblicher Weise durch Filtration, wobei anhaftende Restmutterlauge durch vorsichtiges Waschen mit Wasser entfernt werden kann.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, ausgehend von technisch verfügbaren Rohstoffen Natrium-Dicyanamid auf sehr umweltschonende Weise in guten Ausbeuten von ca. 75 bis 95 % und sehr hohen Reinheiten von bis zu 100 % herzustellen, weshalb sich dieses Verfahren besonders gut für den großtechnischen Maßstab eignet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

BeispieleBeispiel 1

Ein 2,5 l Kreislaufreaktor mit Temperatur- und pH-Messung, Wärmetauscher und Dosiersystem mit statischem Mischer wurde kontinuierlich betrieben. Das Dosiersystem bestand aus einem Glasrohr im Reaktorkreislauf mit getrennten Stutzen für Cyanamid, Natronlauge und Chlorcyan. Unmittelbar nach diesen Dosierstutzen befand sich eine Mischstrecke (\varnothing 1,6 cm, Länge 5 cm) mit Sulzer-Mischelementen. Die durchschnittliche Umlaufmenge betrug 14 l/min. Zum Start wurde der Reaktor mit Wasser von 60 °C befüllt und dann die Dosierung der Rohstoffe begonnen.

Über Schlauchpumpen werden folgende Mengen pro Stunde zudosiert:

Rohstoff	Konzentration	Menge/h	Mol/h
Cyanamid	50,1 %	515 g	6,13
Natronlauge	28,0 %	1 857 g	13,00

Gleichzeitig wurde technisches Chlorcyan gasförmig so eingeleitet, daß ein pH-Wert von 7,5 bis 8,0 eingehalten wurde. Der Verbrauch wurde mit 370 g/h (6,02 Mol/h) bezogen auf Reinsubstanz bestimmt. Bei dieser Dosierung ergab sich eine durchschnittliche Verweilzeit von 1 Stunde 35 Minuten im Reaktor. Der Wärmetauscher wurde mit Kühlwasser so beaufschlagt, daß sich eine Reaktionstemperatur von 70 bis 75 °C einstellte. Die zudosierten Volumina wurden über einen freien Überlauf abgenommen und über eine Schüttung mit gepulverter Aktivkohle (10 g pro 15 l Reaktionslösung) in einen Pufferbehälter geleitet. Der Pufferbehälter wurde während der Befüllung auf 75 °C gehalten und anschließend mit einer linearen Kühlkurve innerhalb von 7,5 Stunden auf 0 °C abgekühlt. Durch wechselseitige Befüllung zweier Puffergefäße konnte die Reaktion kontinuierlich geführt werden. Nach der Kristallisation wurde das Produkt auf einer Filternutsche abgesaugt und mit 500 ml Eiswasser pro kg Filterkuchen gewaschen.

Es wurde Natrium-Dicyanamid in einer Reinheit von 100 % ohne nachweisbare Verunreinigung an Dicyandiamid oder Natrium-N-

cyanisoharnstoff und einem Chloridgehalt von 0,2 % erhalten. Der APHA-Wert (Verfärbung) einer 10 %igen Lösung in Wasser betrug 10. Die isolierte Ausbeute betrug 76 % bezogen auf eingesetztes Cyanamid.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde in kontinuierlicher Weise in der geschilderten Apparatur Natrium-Dicyanamid hergestellt mit dem Unterschied, daß die Reaktionslösung nicht über Aktivkohle filtriert wurde. Das isolierte Natrium-Dicyanamid hatte eine Reinheit von 99 % ohne erkennbare Verunreinigungen an Dicyandiamid und Natrium-N-cyanisoharnstoff und einem Chloridgehalt von 0,6 %.

Der APHA-Wert (Verfärbung) einer 10 %igen Lösung in Wasser betrug 55.

Beispiel 3

Ein Kreislaufreaktorsystem mit einem Gesamtvolument von 4,2 l, bestehend aus einem doppeltwandigen Glasgefäß, einer Membran-Umwälzpumpe und einem Dosiersystem für die Rohstoffe, wurde kontinuierlich zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid betrieben. Das Dosiersystem bestand aus einer Treibstrahldüse betrieben mit Reaktionslösung, die gasförmiges Chlorcyan ansaugte und mit den unmittelbar am Düsenaustritt über Schlauchpumpen zudosierten Reaktionspartnern Cyanamid und Natronlauge vermischte. Über den Deckel des Glasgefäßes führte ein freier Überlauf in einen auf 70 °C beheizten Pufferbehälter. Im Glasgefäß wurden Temperatur und pH-Wert kontrolliert und danach die Dosierung der Rohstoffe gesteuert. Die Kreislaufmenge wurde vom Boden des Reaktors entnommen und mit der Membranpumpe auf einen für den Treibstrahl erforderlichen Druck von 1,4 bar gebracht. Zur Vergleichmäßigung des Drucks war ein Ausgleichsbehälter zwischen Pumpe und Treibstrahldüse geschaltet. Diese Versuchsanordnung wurde mit folgenden Parametern betrieben:

Kreislaufmenge:	210 l/Stunde
Konstantes Molverhältnis Natriumhydroxid zu Cyanamid =	2,18
Konzentration Cyanamid:	50,0 %
Konzentration Natronlauge:	28,0 %
Temperatur im Kreislaufreaktor:	70 bis 75 °C
Düsendruck:	1,4 bar
pH-Wert:	7,2 - 8,0

Dosieraten:

Cyanamid:	925 g/Stunde	=	11,01 Mol/Stunde
Natronlauge:	3430 g/Stunde	=	24,01 Mol/Stunde
Chlorcyan (96 %ig):	705 g/Stunde	=	11,01 Mol/Stunde

Zum Start wurde der Kreislaufreaktor mit Wasser von 70 °C befüllt und die Kreislaufmenge eingestellt. Dann wurde die Dosierung der Rohstoffe gestartet, wobei die Chlorcyanmenge so geregelt wurde, daß die Innentemperatur bei äußerer Kühlung mit Kühlwasser (18 °C) im Bereich 70 bis 75 °C blieb. Die flüssigen Komponenten Cyanamid und Natronlauge wurden mit dem konstanten Molverhältnis über regelbare Schlauchpumpen pH-kontrolliert zugespeist. Über den freien Überlauf wurde die Produktlösung im Pufferbehälter gesammelt und nach dessen Füllung in einen gerührten Kristallisationsbehälter abgelassen. Innerhalb von 4 Stunden wurde über eine lineare Kühlkurve auf 0 °C abgekühlt und das Produkt durch Filtration auf einer Saugnutsche isoliert. Es wurde mit 500 ml Eiswasser pro kg Filterkuchen nachgewaschen und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Auf diese Weise wurden pro Stunde 803 g (= 82 % d. Th) Natrium-Dicyanamid mit einer Reinheit von 98,5 % erhalten. Als einzige Verunreinigung > 0,1 % war Natriumchlorid mit 1,3 % enthalten.

Beispiel 4

Analog Beispiel 3 wurde kontinuierlich eine Natrium-Dicyanamid-Lösung hergestellt, diese jedoch nach dem freien Überlauf aus dem Reaktorsystem direkt in eine im Pufferbehälter vorgelegte und auf 0 °C gekühlte Produktsuspension gefahren. Nach Befüllen des Pufferbehälters wurde dieser bis auf einen Rest von ca. 1 Liter entleert und ohne Unterbrechung von neuem befüllt. Die abgenommene Natrium-Dicyanamid-Suspension wurde in gewohnter Weise filtriert, der Filterkuchen gewaschen und getrocknet.

Es wurden pro Stunde 814 g (= 83 % d. Th) Natrium-Dicyanamid mit einer Reinheit von 98,3 % erhalten.

Beispiel 5

Analog Beispiel 3 wurde Natrium-Dicyanamid hergestellt, allerdings der Filterkuchen bei der Produktisolierung nicht gewaschen. Es wurden 920 g/Stunde (= 94 % d. Th) an Natrium-Dicyanamid mit einer Reinheit von 94,8 % erhalten. Das Produkt enthielt 4,8 % Natriumchlorid und 0,18 % Natrium-N-cyanisoharnstoff.

Beispiel 6

Entsprechend Beispiel 3 wurde Natrium-Dicyanamid hergestellt, mit dem Unterschied, daß im Reaktionsteil eine Temperatur von 50 bis 55 °C eingehalten wurde, während im Pufferbehälter eine Temperatur von 90 °C eingestellt war. Wegen des geringen Temperaturniveaus bei gleicher Kühlfläche konnten in diesem Versuch pro Stunde folgende Mengen dosiert werden:

823 g (9,8 Mol) Cyanamid (50 %ig)

3050 g (20,4 Mol) Natronlauge (28 %ig)

608 g (9,5 Mol) Chlorcyan (96 %ig)

Während der Reaktion bildeten sich bereits Kristalle, die sich allerdings im beheizten Puffergefäß wieder auflösten. Es wurden nach der entsprechenden Aufarbeitung 690 g/Stunde (79 % d. Th) Natrium-Dicyanamid in einer Reinheit von 97,6 % erhalten.

Beispiel 7

Entsprechend Beispiel 6 wurde Natrium-Dicyanamid kontinuierlich hergestellt, mit dem Unterschied, daß eine 15 Gew.-%ige Natronlauge verwendet wurde. Folgende Mengen wurden dabei pro Stunde dosiert:

820 g (9,8 Mol) Cyanamid (50 %ig)

5700 g (20,4 Mol) Natronlauge (15 %ig)

600 g (9,4 Mol) Chlorcyan (96 %ig)

Dabei wurde eine rotbraune Lösung erhalten, die bei 55 °C über eine Aktivkohleschüttung (1 g pro Liter Lösung) mit einer Verweilzeit von 10 min. gefahren wurde. Die filtrierte Lösung wurde dann im Vakuum (ca. 200 mbar) soweit eingedampft, daß bei 60 °C ein dünner Kristallbrei entsteht. Dieser Brei wurde innerhalb von 3 Stunden auf 0 °C linear abgekühlt und das Produkt in üblicher Weise isoliert.

Es wurden pro Stunde 730 g (87 % d. Th) Natrium-Dicyanamid mit einer Reinheit von 97,2 % erhalten. Der Anteil an Natriumchlorid im Produkt betrug 2,4 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Natrium-Dicyanamid, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Cyanamid in wäßriger Lösung gleichzeitig mit Natronlauge und Chlorcyan bei Temperaturen von 20 bis 100 °C und einem pH-Wert von 7,0 bis 10,0 umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Cyanamid als 20 bis 60 Gew.-%ige wäßrige Lösung verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Natronlauge als 10 bis 50 Gew.-%ige wäßrige Lösung, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%ige Lösung, einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß Chlorcyan gasförmig und in technischer Qualität verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionstemperatur 50 bis 80 °C beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den pH-Wert auf 7,0 bis 8,5 einstellt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß pro Mol Cyanamid 2,0 bis 2,4 Mol Natriumhydroxid eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Chlorcyan in äquimolarem oder annähernd äquimolarem Verhältnis bezogen auf das eingesetzte Cyanamid verwendet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rohstoffe gleichzeitig einem Reaktor mit guter Durchmischung separat zudosiert werden und die Reaktionslösung kontinuierlich abgezogen wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zudosierung des Chlorcyans in der Weise erfolgt, daß ein konstanter pH-Wert eingehalten wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rohstoffe in einer solchen Konzentration eingesetzt werden, daß das Natrium-Dicyanamid bei der jeweiligen Reaktionstemperatur vollständig in Lösung bleibt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Natrium-Dicyanamid aus der Reaktionslösung auskristallisiert und nach den üblichen Methoden, wie z. B. Filtration, abtrennt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Reaktionslösung vor der Kristallisation einer Behandlung mit Aktivkohle unterwirft.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Reaktionslösung mit 0,1 bis 5 g Aktivkohle pro Liter Lösung behandelt.